ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 18 AOUT 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THERMODYNAMIQUE. — Sur la théorie du mélangeur isobare d'une trompe à gaz parfaits. Note de M. Maurice Roy.

I. La théorie simplifiée des trompes à gaz que j'ai donnée en 1930 (¹), inspirée principalement de certaines idées de Rateau, met en évidence une diminution nécessaire de l'énergie cinétique des jets à la traversée du mélangeur. Ma démonstration d'alors implique notamment la double hypothèse que la pression réversible des gaz, supposés assujettis aux lois des gaz parfaits, est uniforme dans le mélangeur et qu'à la sortie de celui-ci les gaz ne sont pas diffusés l'un dans l'autre.

Cette dernière condition peut sembler trop restrictive, surtout parce qu'on suppose par ailleurs le mélange des gaz uniforme dans cette même section de sortie.

Voici comment on peut améliorer la démonstration en tenant compte de la possibilité d'une diffusion plus ou moins complète et à laquelle, toutefois, la brièveté de la traversée du mélangeur par les jets fait probablement obstacle.

II. On affecte les indices 1 et 2 aux sections d'entrée et de sortie du mélangeur et un accent simple ou double aux fluides de l'un et l'autre jets, entraîneur et entraîné, de débits en masse m' et m''. On désigne par \mathcal{S} , \mathcal{S} , \mathcal{W} l'entropie, l'enthalpie et l'énergie cinétique du débit total (m'+m''), par $\Delta \mathcal{S}$, $\Delta \mathcal{S}$, $\Delta \mathcal{W}$ leurs variations à la traversée du mélangeur.

A l'entrée du mélangeur les jets sont séparés. Les hypothèses admises sont les suivantes : a. les gaz obéissent aux lois des gaz parfaits; b. les pressions p, températures absolues T et vitesses par rapport au mélangeur w sont uniformes dans les sections d'entrée, donc l'effet de la viscosité négligeable dans ces sections (en particulier $p'_1 = p''_1 \equiv p_1$); c. il en est de même dans la section de sortie où, en outre, la composition du mélange est également uniforme; d. le fonctionnement du mélangeur, parois comprises, est permanent et adiabatique par rapport à l'extérieur; e. la pression réversible des jets est constante de l'entrée à la sortie $(p_2 \equiv p_1)$; f. les effets des viscosités internes ainsi que des

⁽¹⁾ Recherches théoriques sur les systèmes motopropulseurs à réaction, Paris, 1930, p. 197.

frottements et viscosités de contact s'évanouissent lorsque l'écart $(w'_1 - w''_1)$ tend vers zéro, ce qui entraîne alors que les gaz conservent leur vitesse uniforme

et égale $(w_2 = w'_1 = w''_1; \Delta w = 0)$.

Selon Gibbs et Jouguet, l'entropie S est la somme des produits mS (S, entropie spécifique d'un gaz), chaque gaz étant considéré sous sa pression partielle en cas de mélange avec diffusion. Par suite, tant que l'état de chaque gaz parfait, défini par sa pression réversible p (partielle ou totale, selon mélange ou non) et par T, est uniforme dans toute la masse débitée,

(1)
$$S = m'S' + m''S'' = m'C' \operatorname{Log} \frac{T'}{T_0} + m''C'' \operatorname{Log} \frac{T''}{T_0} + m''R' \operatorname{Log} \frac{p_0}{p'} + m''R'' \operatorname{Log} \frac{p_0}{p''}$$

3, S', S'' étant pris simultanément nuls dans l'état de référence (po, To).

III. Le premier principe de la Thermodynamique donne, à la traversée du mélangeur isobare,

(2)
$$\Delta \mathcal{J} + \Delta \mathcal{W} = 0 \quad \text{[avec } \Delta \mathcal{J} \equiv m' C'(T_2 - T_1) + m'' C''(T_2 - T_1')],$$

et il s'agit de montrer que DW est nécessairement négatif ou nul.

Le second principe donne $\Delta S > 0$ et l'augmentation d'entropie est d'autant plus grande que le travail non compensé de toutes les irréversibilités mises en jeu dans le mélangeur est lui-même plus important.

IV. Ceci posé, envisageons quatre cas types, à irréversibilités croissantes : a. $w'_1 = w''_1$, $T'_1 \neq T''_1$, pas de diffusion dans l'état 2. Il y a alors simple échange subréversible de chaleur entre les jets, et l'uniformisation admise de T_2 entraîne, avec l'adiabacité globale,

(3)
$$\Delta_a \mathcal{J} = m' C'[(T_2)_a - T'_1] + m'' C''[(T_2)_a - T''_1] = 0,$$

(4)
$$\Delta_a \mathcal{S} = m' C' \operatorname{Log} \frac{(T_2)_a}{T'_1} + m'' C'' \operatorname{Log} \frac{(T_2)_a}{T''_1}.$$

On vérifie par (3) et (4) que Δ_a s est positif. D'autre part, Δ_a s = 0;

b. $w'_1 = w''_1$, $T'_1 \neq T''_1$, diffusion totale dans l'état 2. A égalité de T'_1 et T''_1 avec le cas a on a $\Delta_b \mathcal{R} = \Delta_a \mathcal{R} = 0$ et $\Delta_b \mathcal{J} = \Delta_a \mathcal{J}$ ou $(T_2)_b = (T_2)_a$, mais d'après (1),

(5)
$$\Delta_b \mathcal{S} = \Delta_a \mathcal{S} + m' R' \operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2'} + m'' R'' \operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2''} \equiv \Delta_a \mathcal{S} + \Delta_b' \mathcal{S},$$

où $\Delta_b'\mathcal{S}$, évidemment positif, ne dépend que de m'R' et m''R'', car $p_2' + p_2'' \equiv p_4$ et p_2' sont de la forme $p_2' = p_4 m'R'/(m'R' + m''R'')$;

c. $w'_1 \neq w''_1$, $T'_1 \neq T''_1$, pas de diffusion dans l'état 2. A égalité de T'_1 et T''_1 avec le cas a, on a $\Delta_c \mathcal{S}$ donné par la même expression que (4) et nécessairement supérieur à $\Delta_a \mathcal{S}$, donc $(T_2)_c > (T_2)_a$ et $\Delta_c \mathcal{J} > \Delta_a \mathcal{J}$, donc $\Delta_c \mathcal{J} > 0$ et, par (2), $\Delta_c \mathcal{W} < 0$;

d. $w_1 \neq w_1''$, $T_1 \neq T_1''$, diffusion totale dans l'état 2. A égalité de T_1'' et T_1'' avec le cas b on a $\Delta_d \mathcal{B}$ donné par la même expression que (5) et nécessairement supérieur à $\Delta_b \mathcal{B}$, donc $(T_2)_d > (T_2)_b$ et $\Delta_d \mathcal{F} > \Delta_b \mathcal{F}$, donc $\Delta_d \mathcal{F} > 0$ et, par (2), $\Delta_d \mathcal{W} < 0$. D'autre part, on peut considérer comme certain que, toutes autres

conditions égales, on a $\Delta_d \mathcal{S} > \Delta_c \mathcal{S}$ ou $(T_2)_d > (T_2)_c$, donc $\Delta_d \mathcal{I} > \Delta_c \mathcal{I}$ et $\Delta_d \mathcal{W} < \Delta_c \mathcal{W}$ ou $\Delta_d \mathcal{W}$ inférieur à une valeur négative finie.

Il résulte de là que la chute relative d'énergie cinétique $k = -\Delta \mathcal{W}/\mathcal{W}_4$ qui est par définition inférieure à l'unité, est nulle en même temps que $(w_4' - w_1'')$, que la diffusion soit nulle ou totale dans l'état 2, ainsi que, vraisemblablement, pour tout cas intermédiaire; positive et finie $(\Delta \mathcal{W} < 0)$ dès que $(w_4' - w_1'')$ devient fini, ladite valeur positive croissant lorsque dans l'état 2 la diffusion de nulle devient totale, et croissant vraisemblablement à mesure que la diffusion en 2 est plus complète.

Ainsi se trouve précisé le résultat annoncé.

V. Si, en outre des hypothèses spécifiées en II, on admet que l'effort normal des gaz sur la paroi latérale est constant et égal à p_1 et que les vitesses w'_1 , w''_1 et w_2 sont parallèles, le théorème des quantités de mouvement suivant la direction commune de ces vitesses donne

$$(m'+m'')w_2 - (m'w'_1 + m''w''_1) = -F = -j(m'w'_1 + m''w''_1),$$

(F, réaction tangentielle et axiale de la paroi latérale sur les gaz, positive dans le sens opposé aux vitesses). La chute relative de quantité de mouvement j, qui est par définition inférieure à l'unité, est de même signe que F et nulle avec $(w_4^r - w_1^r)$ selon l'hypothèse f ci-dessus. Entre k et j existe la relation

$$(7) \qquad (\mathbf{i} - j)^2 = (\mathbf{i} - k) \left[\mathbf{i} + \frac{m' m'' (w'_1 - w''_1)^2}{(m'w'_1 + m''w''_1)^2} \right],$$

d'où il résulte que, avec nos hypothèses spécifiées en II, j et k sont simultanément égaux à zéro ou à l'unité. Alors que k est nécessairement compris entre ces limites, il ne résulte pas des principes de la Thermodynamique qu'il en soit nécessairement ainsi de j, c'est-à-dire que la résultante de frottement du mélangeur sur les jets soit opposée au mouvement général, comme il semble assez naturel. En fait la considération de k reste la plus intéressante, et suffisante du point de vue énergétique.

M. GASTON FAYET fait hommage à l'Académie de son Mémoire intitulé Contribution à l'étude des excentricités des orbites cométaires.

CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur certaines suites de polynomes. Note de M. Hubert Delange, présentée par M. Paul Montel.

I. Étant donnée une suite de polynomes $P_1(z)$, $P_2(z)$, ..., $P_n(z)$, ..., appelons δ_n le degré de $P_n(z)$, $\alpha_1^{(n)}$, $\alpha_2^{(n)}$, ..., $\alpha_{\delta_n}^{(n)}$, ou plus simplement α_1 , α_2 , ..., α_{δ_n} , les zéros de ce polynome, et $\nu_n(e)$ le nombre de zéros de $P_n(z)$ appartenant à l'ensemble de points e. Soit E l'ensemble des points limites de points $\alpha_l^{(n)}$.

Soit d'autre part $\varphi(n)$ une fonction positive quelconque de l'entier n.

J'ai établi dans ma Thèse (1) le théorème suivant :

Si $\delta_n/\varphi(n)$ reste borné, pour qu'il existe des coefficients c_n et une fonction réelle $\Phi(z)$ tels que, quelle que soit la suite d'entiers $n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots$ croissant idéfiniment, on ait *presque partout*

$$\overline{\lim} \frac{1}{\varphi(n_k)} \log |c_{n_k} P_{n_k}(z)| = \Phi(z);$$

il faut et il suffit que la suite des fonctions d'ensemble $\mu_n(e) = [1/\varphi(n)] \nu_n(e)$ soit convergente.

La fonction limite $\mu(e)$ est déterminée par la connaissance de $\Phi(z)$. L'ensemble des points où l'égalité n'a pas lieu (le signe = devant être remplacé par <) est contenu dans E et de mesure d'ordre α nulle quel que soit $\alpha > 0$.

1º Il résulte d'un théorème de MM. Brelot et H. Cartan (2) que l'ensemble exceptionnel précédent est de capacité extérieure nulle.

2° On peut remplacer l'hypothèse que $\delta_n/\varphi(n)$ reste borné par la suivante : on a, quel que soit n,

$$\frac{1}{\varphi(n)} \sum_{|\alpha_i| \geq R} \frac{1}{|\alpha_i|} \leq M(R), \quad \text{avec } \lim_{R \to +\infty} M(R) = 0.$$

3º Si l'on suppose simplement que, pour une valeur donnée de R, on ait

$$\sum_{\alpha_{i} \mid \alpha_{i} \mid \geq R} \frac{1}{|\alpha_{i}|} \leq M,$$

la condition nécessaire et suffisante qui précède est remplacée par les suivantes :

a. $\mu_n(e)$ converge vers une fonction $\mu(e)$;

b. ρ étant tel que $\mu(e)$ s'annule si e est la circonférence $|z|=\rho$, l'expression

$$\frac{1}{\varphi(n)} \sum_{|\alpha_i| \ge \rho} \frac{1}{\alpha_i}$$

a une limite λ.

 $\mu(e)$ et λ sont déterminés par la connaissance de $\Phi(z)$.

II. Supposons maintenant que tous les zéros de $P_n(z)$ soient réels.

1º Pour qu'il existe des coefficients c_n tels que l'expression

$$\frac{1}{\varphi(n)}\log|c_n\mathrm{P}_n(z)|$$

converge en dehors de l'axe réel, il faut et il suffit que :

a. la suite des fonctions $\mu_n(e)$ converge vers une fonction $\mu(e)$;

b. l'expression $[1/\varphi(n)]\Sigma[\alpha_i/(1+\alpha_i^2)]$ ait une limite h;

c. l'expression $[1/\varphi(n)] \Sigma [1/(1+\alpha_i^2)]$ ait une limite k.

Ces conditions remplies, on peut prendre par exemple $c_n = 1/P_n(z_0)$, avec z_0 non réel.

⁽¹⁾ Annales Éc. Norm. sup., 3° série, 56, 111, 1939, p. 173.

⁽²⁾ H. CARTAN, Comptes rendus, 214, 1942, pp. 944 et 994.

Il suffit qu'il y ait convergence de $[1/\varphi(n)]\log|c_nP_n(z)|$ dans un domaine, si petit soit-il, pour qu'il en soit de même partout en dehors de l'axe réel; de plus la convergence est uniforme dans tout domaine borné disjoint de cet axe. La fonction limite U(z) est harmonique.

Si $\mu(x)$ est une des fonctions de point (définies à une constante près) associées à la fonction d'ensemble $\mu(e)$, considérée seulement sur l'axe réel, on a

$$(1) \quad \mathrm{U}(z) - \mathrm{U}(z_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \log \left| \frac{z - x}{z_0 - x} \right| + \frac{x}{1 + x^2} \mathcal{R}[z - z_0] \right\} d\mu(x) - h \mathcal{R}[z - z_0]$$

$$- \frac{\mathrm{I}}{2} \left[k - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\mu(x)}{1 + x^2} \right] \mathcal{R}[z^2 - z_0^2].$$

La connaissance de U(z) détermine $\mu(e)$, h et k de la façon suivante : V(z) étant une fonction harmonique conjuguée de U(z), on a

$$\lim_{y \to +0} \left[V(x_2 + iy) - V(x_1 + iy) \right] = \pi \left[\frac{\mu(x_1 + 0) + \mu(x_1 - 0)}{2} - \frac{\mu(x_2 + 0) + \mu(x_2 - 0)}{2} \right],$$

h et k sont ensuite donnés par l'égalité (1).

2° Si l'on suppose de plus que tous les zéros des $P_n(z)$ sont bornés supérieurement par un nombre fixe l, les conditions a et b du paragraphe précédent sont suffisantes, et le terme en $\mathcal{R}[z^2-z_0^2]$ de la formule (1) s'annule. Il y a convergence partout à l'extérieur du segment $(-\infty, l)$ de l'axe réel, et convergence uniforme dans tout domaine borné disjoint de ce segment.

On peut remplacer b par

b'. A étant un nombre réel supérieur à l, $[1/\varphi(n)] \Sigma [1/(A - \alpha_i)]$ a une limite h'. On a

$$\mathbf{U}(z) - \mathbf{U}(\mathbf{A}) = \int_{-\infty}^{l+0} \log \left| \frac{z-x}{\mathbf{A}-x} \right| d\mu(x) + \left[h' - \int_{-\infty}^{l+0} \frac{d\mu(x)}{\mathbf{A}-x} \right] \mathcal{R}[z-\mathbf{A}].$$

La convergence de $[1/\varphi(n)]\log|c_nP_n(z)|$ sur un segment de l'axe réel situé à droite de l suffit à entraîner la convergence partout à l'extérieur du segment $(-\infty, l)$.

Si $\mu_n(e)$ converge, la convergence pour deux valeurs de parties réelles différentes, extérieures à ce segment, est suffisante.

De même si tous les zéros des $P_n(z)$ étaient bornés inférieurement.

Ce qui précède permet de retrouver la distribution connue des zéros des polynomes de Laguerre par exemple, ou d'étudier celle des zéros de polynomes définis par des relations de récurrence analogues à celle que vérifient ceux-ci.

MAGNÉTISME. — Théorie de l'effet de retard. Note de M. André Herpin.

Si l'on applique brusquement un champ magnétique, l'aimantation ne suit pas instantanément la variation de champ : il y a effet de retard ou viscosité magnétique. Dans les champs faibles on observe un effet de retard satisfaisant

au principe de superposition de Boltzmann. Mais, pour des champs plus intenses, cet effet est irréversible : ce sont les sauts de Barkhausen qui se produisent avec un certain retard. C'est à cet effet seul que notre théorie s'applique.

Le champ limite Ho est directement lié aux tensions internes qui existent à

l'intérieur d'un ferromagnétique:

$$H_0 = \frac{I}{2J_S} (\operatorname{grad} \gamma)_{\text{max}}$$
 avec $\gamma = \sqrt{\frac{3}{2} \lambda \sigma A} 2 a$,

 σ étant les tensions, λ la magnétostriction, A l'énergie d'échange et a le paramètre du réseau (1).

Or, du fait des impuretés et des irrégularités du réseau, les tensions internes subissent des fluctuations, donc le champ limite également. Nous supposerons que le champ limite peut varier entre $H_0 - \Delta$ et $H_0 + \Delta$. Le nombre de domaines dont le champ limite est à un instant donné inférieur à $H_0 + \lambda \Delta$ est $N f(\lambda)$.

Le nombre de domaines dont le champ limite prend la valeur $H_0 + \lambda \Delta$ est,

pendant l'unité de temps, N/τ (λ).

Appliquons un champ H à l'instant O. Tous les domaines tels que H $\cos \theta$ soit inférieur au champ limite vont se retourner (θ désignant l'angle entre la direction de l'aimantation et celle du champ). Parmi ceux-ci, nous aurons tout d'abord les domaines pour lesquels cette condition est remplie à tout instant, c'est-à-dire pour lesquels $\theta < \theta'$, avec

$$H\cos\theta' = H_{\theta} + \Delta$$
,

ce qui fournit l'aimantation

$$J = \int_{0}^{\theta'} dJ(\theta),$$

en posant

$$dJ(\theta) = 2NVJ_S \sin\theta \cos\theta d\theta$$
 (2).

Considérons maintenant les domaines pour lesquels $\theta' < \theta < \theta''$ avec

$$H\cos\theta''=H_0-\Delta$$
.

Une partie de ces domaines vont se retourner immédiatement, les autres ne se retournant que lorsque le champ limité passe par une valeur particulière.

Examinons les domaines dont l'aimantation fait avec H l'angle θ à $d\theta$ près. Soit $n(\theta)$ leur nombre. Posons

$$H\cos\theta = H_0 + \lambda\Delta$$
.

Le nombre de ces domaines se retournant immédiatement est $n(\theta)$ $f(\lambda)$. Soit n(t) le nombre de ces domaines retournés à l'instant t. Un domaine se retourne quand son champ limite passe pour la première fois par la

⁽¹⁾ F. Bloch, Zs. f. Physik, 74, 1932, p. 295; M. Kersten, Probleme der technischen Magnetisierungskurve, Berlin, 1938.

⁽²⁾ Comptes rendus, 216, 1943, p. 137.

valeur $H_0 + \lambda \Delta$. Le nombre de domaines retournés dans le temps dt est ainsi

$$\frac{1}{\tau}[n(\theta) - n(t)] dt = dn(t),$$

d'où, en intégrant,

$$n(t) = n(\theta) f(\lambda) + n(\theta) [I - f(\lambda)] [I - e^{-t/\tau}].$$

En tenant compte de la valeur de $n(\theta)$ N sin $\theta d\theta$, on trouve comme variation de l'aimantation

$$d\mathbf{J}(\mathbf{0}, t) = f(\lambda) d\mathbf{J}(\mathbf{0}) + [\mathbf{I} - f(\lambda)] d\mathbf{J}(\mathbf{0}) [\mathbf{I} - e^{-t/\tau}].$$

D'où la variation totale de l'aimantation

$$\mathbf{J}(t) = \int_{\theta}^{\theta'} d\mathbf{J}(\theta) + \int_{\theta'}^{\theta''} f(\lambda) \, d\mathbf{J}(\theta) + \int_{\theta'}^{\theta''} [\mathbf{I} - f(\lambda)] [\mathbf{I} - e^{-t/\tau}] \, d\mathbf{J}(\theta).$$

On y voit la partie fixe et la partie variable avec le temps, cette dernière étant de forme exponentielle, comme somme d'exponentielles.

Cette théorie rend donc très bien compte de l'effet de retard. Mais elle ne satisfait pas au principe de superposition, car, si l'on annule le champ, il n'y a pas de variation d'aimantation ultérieure.

La viscosité magnétique ne doit être importante que là où l'effet Barkhausen est intense : elle doit être nulle sur la branche descendante de la courbe d'hystérésis et maximum au point d'inflexion. C'est ce que l'expérience vérifie très bien.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le rôle prépondérant des phases précipitées intermédiaires dans la corrosion des solutions solides au cours du revenu. Note (†) de MM. Paul Lacombe et Georges Chaudron, présentée par M. Paul Lebeau.

On sait que les solutions solides rendues hétérogènes par l'apparition d'une phase précipitée au cours d'un revenu présentent une sensibilité à la corrosion, variable suivant la température du traitement thermique. On explique cette attaque par la production de piles locales constituées par la solution solide et par les particules du précipité. Mais on peut concevoir des cas où, par suite de la nature équipotentielle des deux phases, la présence de l'hétérogénéité ne provoque pas de corrosion.

Dans ce travail, nous avons étudié parallèlement les deux solutions solides Al-Mg et Al-Cu qui ont le double intérêt de présenter des phases précipitées intermédiaires et de polarités différentes par rapport à la solution solide :

1° La solution solide aluminium-magnésium. — Nous avons déjà signalé (2) que la vitesse de corrosion en milieu acide (HCl, 2N) d'un alliage à 9 % de Mg passe par un maximum en fonction de la durée de revenu isotherme. L'amplitude de ce maximum diminue rapidement quand la température du revenu

⁽¹⁾ Séance du 2 août 1943.

⁽²⁾ Comptes rendus, 202, 1936, p. 1790.

augmente, de sorte qu'au delà d'une certaine température (280°) on n'observe plus ce phénomène. D'après la théorie de la pile locale, il semble que l'on puisse expliquer cette diminution de la vitesse de corrosion en fonction de la durée croissante de revenu par une diminution corrélative du nombre de piles locales, par exemple par la coalescence du précipité. On ne peut retenir cette interprétation, car le maximum de vitesse de corrosion est encore observable pour une température de 240° où le précipité, d'après la micrographie, se présente dès les premiers instants du revenu sous forme coalescée.

Par contre nous avons déjà montré (2) qu'au début de la précipitation le potentiel de dissolution des alliages était beaucoup plus négatif qu'à l'état trempé. Nous avions alors émis l'hypothèse qu'au début de la décomposition de la solution solide il se formait une phase intermédiaire \(\beta'\). L'un de nous a montré récemment par les rayons X (3) l'existence de cette phase β' qui se transforme rapidement vers 280° en la phase d'équilibre 3. La figure 1 représente une expérience de dissolution par HCl 2N d'un alliage à 11,8 % de magnésium au cours du revenu à 240°. Jusqu'aux environs du maximum (8 heures), les rayons X montrent que l'on est en présence de la phase β'. Après le maximum on observe l'apparition de la phase d'équilibre β. Après une quinzaine d'heures on ne trouve plus à côté de la solution solide que la phase d'équilibre 3.

Ainsi les maxima anormaux de vitesse de corrosion sont explicables par la transformation d'une phase intermédiaire \u03b3' en une phase d'équilibre \u03b3 moins

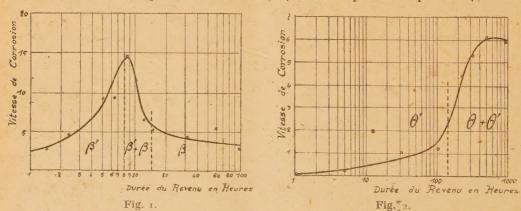


Fig. 1. - Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la durée de revenu à 240°

d'un alliage à 11,8 % Mg. Fig. 2. — Variation de la vitesse de corrosion d'un alliage à 5 % Cu par revenu à 240°. (Vitesse exprimée par le volume d'hydrogène dégagé en 50 minutes d'attaque dans l'appareil Thyssen-Bourdouxhe pour une surface de 3 cm2.)

électronégative et ayant un potentiel sensiblement égal à celui de la solution solide mère.

2º La solution solide aluminium-cuivre. - L'essai de corrosion par HCl/N sur un alliage extra pur à 5 % de cuivre montre que contrairement à l'alliage

⁽³⁾ P. LACOMBE, Comptes rendus, 217, 1943, p. 175.

Al-Mg l'apparition du précipité au début du revenu ne provoque pas un accroissement sensible de la vitesse de corrosion (fig. 2). C'est seulement au bout de 150 heures que l'on observe une augmentation importante de la vitesse d'attaque. Il ne s'agit pourtant pas d'une multiplication des piles locales. Car la micrographie et la mesure du paramètre de la solution solide montre que la précipitation est terminée au bout d'une dizaine d'heures de revenu.

Par contre, aux rayons X, on constate qu'au bout de 140 heures de revenu apparaît la phase d'équilibre Al²Cu (électropositive par rapport à la solution solide) (*) alors qu'au début de la précipitation il se forme la phase intermédiaire de Wassermann (*). Par prolongation du revenu, les raies de cette phase diminuent d'intensité alors que celles de la phase stable augmentent. Ainsi l'augmentation de la vitesse de corrosion est concomitante de la transformation de la phase intermédiaire en la phase stable.

Ceci est confirmé aussi qualitativement par la forte corrosion observée sur un alliage dont l'homogénéisation incomplète laisse subsister des cristaux d'Al²Cu. On sait en effet (6) que la préparation de la solution solide Al-Cu à partir de métaux de grande pureté se heurte à de grosses difficultés d'homogénéisation. L'alliage de fonderie doit subir un fort corroyage à froid pour permettre la mise en solution complète du composé défini Al²Cu.

En conclusion, nous avons montré dans ces deux études le rôle très important joué par les phases intermédiaires sur la corrosion et aussi le fait que les mesures précises de corrosion apportent dans ce domaine des indications aussi sensibles que la méthode des rayons X.

CHIMIE ORGANIQUE. — L'au'-diméthylcyclohexanone représente un mélange des isomères cis et trans en équilibre. Note de MM. RAYMOND CORNUBERT et PIERRE ANZIANI, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1923 Skita (¹) a annoncé avoir isolé l'αα'-diméthylcyclohexanone trans en partant du vic-m-xylénol; il avait en effet obtenu le même alcool en réduisant cette cétone soit par le platine en milieu acétochlorhydrique, soit par le sodium et l'éther humide, et il avait également isolé la même amine par réduction de l'oxime (F 86°) aussi bien par le platine en milieu acétochlorhydrique que par le sodium et l'alcool absolu.

Ainsi qu'il a été indiqué dans une précédente Note (²), l'αα'-diméthyl-cyclohexanone ainsi préparée par l'intermédiaire de l'αα'-diméthylcyclohexanol F 40°,5 (de phényluréthane F 158°), conduit aux deux oximes déjà décrites F 79° et F 118° (³) et à deux semicarbazones F 183° et F 197°. Du fait de la

^(*) P. LACOMBE et G. CHAUDRON, Revue de Métallurgie, 33, 1936, p. 697.

^(*) G. Wasserman et J. Weerts, Metallwirtschaft, 12, 1933, p. 353.

⁽⁶⁾ M. V. GAYLER, Inst. of Metals, 63, 1938, p. 261.

⁽¹⁾ Ber. d. chem. Ges., 56, 1923, p. 2234.

⁽²⁾ R. Cornubert et M. De Demo, Comptes rendus, 197, 1933, p. 843.

⁽³⁾ R. CORNUBERT, Comptes rendus, 186, 1928, p. 585.

production de ces oximes régénérant des cétones considérées comme identiques parce que fournissant toutes deux ces mêmes oximes et les deux combinaisons tétrahydropyroniques F 206° et 216° (c) (4) (5), il avait été conclu que la cétone trans de Skita devait être une cétone cis, l'OH oximique devant dès lors se situer perpendiculairement au plan du cycle.

Depuis cette étude, l'un de nous à mis en lumière les phénomènes de transposition qui se produisent entre les formes cis et trans des aa'-diarylcyclohexanones (°), et il a été établi aussi qu'à chacune des cétones de ce type se rattache une certaine oxime, ce qui mettait nos expériences en harmonie avec le résultat de Mills (7) d'après lequel l'OH oximique doit se trouver dans le plan du cycle. Dans ces conditions les oximes F 79° et F 118° ne devaient plus relever de la même aa'-diméthylcyclohexanone.

Effectivement ces deux oximes conduisent à des dérivés différents comme - l'indique le tableau suivant (5) (8)

| | Oxime F 118° | | Oxime F 79° | |
|--|-----------------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Hydrogénation en milieu. Carbonate, Dérivé benzoylé Dérivé acétylé | alcalin. F 114-115° 160 133 | acide. 114-115° 160 133 | alcalin. 93° 196 | acide. 96° 128 117-118 |

Autrement dit une oxime relève de l'une des cétones stéréoisomères, et la cétone de Skita est un mélange en équilibre des isomères cis (d'oxime F 79) et trans (d'oxime F 118).

Mais, en 1931, Ruzicka, Kohlhaas et Wind ont préparé l'αα'-diméthylcyclohexanone à partir de l'α-méthylcyclohexanone, puis ont converti cette cétone en le 1.3-diméthylcyclohexène, pour retransformer ensuite ce carbure en une cétone diméthylée. Cette régénération leur ayant fourni une cétone conduisant à une semicarbazone F 196°, alors que la semicarbazone de la cétone initiale fondait à 176°, ces auteurs en ont conclu qu'ils avaient eu en mains successivement l'une et l'autre des αα'-diméthylcyclohexanones géométriquement stéréoisomères (°).

Nous avons par suite repréparé l'aa'-diméthylcyclohexanone à partir de l'a-méthylcyclohexanone par le procédé décrit par Ruzicka et ses collaborateurs. Or cette cétone a fourni les oximes F 79° et F 118°; de la même manière elle a engendré par le sodium et l'éther humide une quantité très importante d'un alcool conduisant à un phényluréthane F 132° à côté d'une petite quantité d'un alcool de phényluréthane F 102°-103°, tandis que le platine a donné un alcool de phényluréthane F 158°. De plus cette cétone a fourni les combinaisons

⁽⁴⁾ R. Cornubert et P. Robinet, Comptes rendus, 194, 1932, p. 1081.

⁽⁵⁾ R. Cornubert et P. Robinet, Bull. Soc. Chim., 5° série, 1, 1934, p. 1631.

⁽⁶⁾ R. Cornubert et coll., Bull. Soc. Chim., 5° série. 6, 1939, p. 103.

⁽⁷⁾ Mills, Chem. Soc., 97, 1910, p. 1866.

⁽⁸⁾ R. Cornubert et R. Joly, travaux inédits.

⁽⁹⁾ RUZICKA, KOHLHAAS et WIND, Helv. Chim. Acta, 14, 1931, p. 1163.

tétrahydropyroniques F 206° et 216° (c) ainsi qu'une semicarbazone F 198-1996.

Quant à « l'αα'-diméthylcyclohexanone » provenant du 1.3-diméthylcyclohexène-2 par l'intermédiaire du glycol d'oxydation permanganique déshydraté ensuite par l'acide sulfurique à 20 %, elle nous a fait isoler une semicarbazone F 196-197°, dont le mélange avec la précédente F 198-199° a fondu à 185°, puis une oxime F 98°, dont le mélange avec l'oxime F 118° de l'αα'-diméthylcyclohexanone a fondu à 85°. De plus cette cétone n'a pas engendré de combinaison tétrahydropyronique. La cétone régénérée du glycol n'est donc pas l'αα'-diméthylcyclohexanone, mais très probablement un dérivé formé par raccourcissement du cycle.

Étant donné que l'αα'-diméthylcyclohexanone obtenue par tous les procédés: a. à partir de l'α-méthylcyclohexanone suivant Kötz (³) (¹°); b. à partir du dérivé oxyméthylénique de l'α-méthylcyclohexanone (°); c. à partir de l'acide αα'-diméthylpimélique (¹¹); d. à partir du riç-m-xylénol; e. à partir de l'α-méthylcyclohexanone selon Ruzicka, donne les deux oximes F 79° et F 118°, nous pensons pouvoir dire que l'αα'-diméthylcyclohexanone constitue toujours un mélange des cétones cis et trans en équilibre.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le semi-nitrile phénylbenzyloxysuccinique.

Note (1) de MM. Paul Cordier et Jacques Moreau.

Nous avons repris l'étude de la condensation du cyanure de benzyle avec l'acide phénylpyruvique dans le but de compléter le travail précédemment effectué par l'un de nous (2).

- I. Nous avons examiné en premier lieu le comportement de l'agent alcalin utilisé et établi les faits suivants :
- a. La condensation du cyanure de benzyle avec l'acide phénylpyruvique s'effectue avec un rendement de plus de 50 % à la température ordinaire en présence de carbonate de potassium (concentration 5 %); on obtient ainsi le semi-nitrile phénylbenzyloxysuccinique (ou phénylbenzylmalique) déjà décrit (2); ce composé se décompose lentement à partir de 165° et fond nettement à 200°.
- b. La condensation effectuée en présence de pipéridine donne également avec un rendement de 25 % le même semi-nitrile acide alcool.
- c. L'emploi de la potasse (concentration moyenne 3 %) à la température ordinaire a permis l'obtention de deux composés : l'un qui est celui précé-

⁽¹⁰⁾ Cette cétone donne également l'alcool F 52° (phényluréthane F 132°) par réduction au sodium et à l'alcool, et l'alcool F 40°,5 (phényluréthane F 158°) par réduction sous l'influence du platine (R. Cornubert et P. Hartmann, Essais inédits).

⁽¹¹⁾ Zelinsky, Ber. d. chem. Ges., 30, 1897 (la cétone de cet auteur a également fourni deux semicarbazones F 183-184° et F 197-198°).

⁽¹⁾ Séance du 2 août 1943.

⁽²⁾ P. Cordier, Comptes rendus, 200, 1935, p. 1412.

demment décrit, l'autre F 158°, séparé du premier par sa dissérence de solubilité dans le benzène où il est légèrement soluble à froid. Le rendement total est plus faible que dans le cas de l'emploi du carbonate de potassium, ainsi qu'il avait été antérieurement indiqué (²), il est en moyenne de 22 %, soit de 18 % pour le semi-nitrile F 200° et seulement de 4 % pour le corps F 158°.

Les deux composés obtenus dans ces conditions présentent la même composition centésimale et le même poids moléculaire; ils semblent être les deux stéréoisomères racémiques prévus par la théorie, l'un et l'autre sont également décomposables en milieu alcalin concentré à froid, dilué à chaud en régénérant le cyanure de benzyle et l'acide phénylpyruvique. Par contre les deux corps se comportent très différemment vis-à-vis de l'acide chlorhydrique en milieu acétique à 100°; alors que dans le cas du semi-nitrile F 200° on obtient l'anhydride phénylbenzylmaléique (2) F 74-75°, le composé F 158° donne naissance, dans des conditions semblables, à côté de très faibles quantités du même anhydride, à un produit azoté F 161°; ce corps présente une réaction faiblement acide, il est insoluble dans les solutions de carbonates alcalins, soluble rapidement dans les solutions de soude ou de potasse et reprécipite de ces solutions par acidification; stable en milieu acide, il se décompose à chaud en milieu alcalin avec formation d'ammoniaque et d'acide phénylpyruvique. Le comportement de ce composé, la proportion d'azote trouvée analytiquement (4.8 %) permettent de lui attribuer une structure répondant à celle de l'imide phénylbenzyloxysuccinique (ou phénylbenzylmalique)

$$C^6 H^5 - CH - CO$$
 $C^6 H^5 - CH^2 - C(OH) - CO$
 NH
 $(N_{\phi}) = 4,98$.

II. Nous avons étudié d'autre part l'action de l'acide sulfurique sur le seminitrile phénylbenzyloxysuccinique (F 200°).

A la température du laboratoire, l'acide sulfurique concentré attaque rapidement le nitrile acide alcool; il y a dégagement d'oxyde de carbone et dissolution du produit; après traitement par l'eau on obtient un mélange de deux corps:

a. Un composé azoté acide, séparé par le bicarbonate de potassium, qui est l'amide acide alcool

(N % trouvé 4,7, théorie 4,66; poids moléculaire trouvé acidimétriquement 297, théorie 299).

Ce corps est peu stable en milieu alcalin à chaud et se décompose en donnant de l'ammoniaque, de l'acide phénylpyruvique et de l'acide phénylacétique; à froid la décomposition est d'autant plus rapide que le milieu est plus concentré en alcali.

b. Un composé azoté neutre F 165°, qui est l'amide β cétonique C° H°-CH²-CO-CH-CONH²

C6 H5

(N % trouvé 5,62, théorie 5,51), insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool qui se prête très bien à sa purification.

Ce corps, déjà décrit (3), donne en solution alcoolique une intense coloration rouge violet.

Nous avons vérifié que, par hydrolyse en milieu acétique par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ce corps donne naissance à la dibenzylcétone F 34° (semicarbazone F 140°).

Cette cétone bien connue (*) donne avec le nitroprussiate de sodium une coloration rouge.

A la température ordinaire le rendement est satisfaisant en amide β cétonique, mais faible en amide alcool (1^s, 10 d'amide cétone, 0^s, 35 d'amide alcool pour 2^s de nitrile).

En opérant à 0° le rendement en amide acide alcool est doublé.

Ainsi, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, le semi-nitrile phénylbenzyloxysuccinique (F 200°) donne naissance au composé amidé correspondant, mais il y a en même temps coupure de la molécule au niveau de la fonction alcool tertiaire pour donner, selon la réaction générale pour les acides α alcools, le composé cétonique correspondant avec départ de HCOOH, c'est-à-dire de CO + H²O.

CHIMIE ORGANIQUE. — Composés organométalliques du méthylbenzthiazol. Organomagnésien du méthylbenzthiazol. Note de MM. CHARLES COURTOT et SERGE TCHELITCHEFF, présentée par M. Marcel Delépine.

Les remarquables propriétés du méthylbenzthiazol, mises en application, en particulier, dans la synthèse des colorants sensibilisateurs chromatiques, nous ont tout naturellement amenés à penser qu'un hydrogène du groupe méthyle devait posséder une certaine mobilité. En fait, nous avons obtenu le dérivé magnésien du méthylbenzthiazol, le dérivé sodé et le dérivé lithié. La présente Note a pour but de faire connaître les principales propriétés de l'organomagnésien du méthylbenzthiazol (1).

On prépare le magnésien du bromure d'éthyle par la méthode classique de V. Grignard et, la réaction terminée, on fait couler la quantité équimoléculaire de méthylbenzthiazol en solution éthérée anhydre, en sorte que le dégagement d'éthane qui prend naissance soit régulier et pas trop rapide. Au début

⁽³⁾ WALTHER et Schickler, Journal Prakt. Chemie, (2), 55, 1897, p. 354.

^(*) STOBBE, RUSSWURM et Schulz, Ann. Chem., 308, 1899, p. 175; Wedeking, Ber. d., chem. Ges., 34, 1901, p. 2075.

⁽¹⁾ Voir prise de date, Bull. Soc. chim. de France, 5e série, 9, 1942, p. 881.

les premières gouttes de méthylbenzthiazol produisent une fluorescence jaunâtre et une coloration verte, puis la liqueur prend une coloration rouge sang, tandis que l'éther entre en ébullition. Il se dégage une molécule d'éthane par molécule de méthylbenzthiazol introduite, selon l'équation

 $C^8 H^7 NS + C^2 H^5 Mg Br = C^8 H^6 NS Mg Br + C^2 H^6.$

L'hydrolyse du produit de la réaction régénère le méthylbenzthiazol mis en œuvre d'une façon sensiblement quantitative.

Dans une seconde opération, une fois le dégagement d'éthane terminé, nous avons effectué la carbonatation du nouveau magnésien. La masse rouge passe progressivement au jaune. L'hydrolyse, faite soigneusement, conduit, après neutralisation exacte vis-à-vis du tournesol, à une solution éthérée qui contient tous les produits organiques de la réaction. Cette couche éthérée, décantée pour la séparer de la portion aqueuse sous-jacente, est extraite par de la soude à 10 %. La solution sodique, filtrée, puis acidifiée exactement, laisse déposer un précipité blanc, qui, essoré et recristallisé de l'alcool, donne à l'analyse, après traitement habituel, les chiffres de l'acide benzthiazolylacétique C⁸H⁶NS.CO²H. Il se présente en cristaux incolores F 112-113°, rougissant facilement à l'air. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool. Nous en avons préparé et analysé les sels de sodium, de potassium, d'ammonium, d'argent. Ce dernier est insoluble dans l'eau. Il nous a permis d'accéder au benzthiazolylacétate d'éthyle F 191° en le traitant, en tube scellé à 100°, par du bromure d'éthyle.

L'acide benzthiazolylacétique constitue le terme intermédiaire, non encore obtenu jusqu'alors, entre l'acide benzthiazolylformique et l'acide benzthiazolylpropylique, tous deux connus antérieurement.

L'aptitude à la condensation du magnésien du méthylbenzthiazol a été examinée vis-à-vis des halogénures de butyle et d'isobutyle. Il en sera fait mention dans un autre travail (2).

Enfin des carbinols ont été préparés. C'est d'abord le benzthiazolylméth yldiméthylcarbinol, corps blanc, F 79°, cristallisant en grandes aiguilles plates, obtenu par condensation du nouveau magnésien avec l'acétone. Il se produit, dans cette réaction, l'alcool benzthiazolylméthylique C⁷H⁴NS—CH²OH provenant d'un phénomène de réaction anormale et non de la simple oxydation du magnésien. C'est ensuite le diphénylbenzthiazolylméthylcarbinol résultant de l'action de la benzophénone sur le magnésien du méthylbenzthiazol. Il se présente en aiguilles blanches F 194-195°.

Signalons enfin que l'acétophénone et la benzylidèneacétone ne réagissent pas normalement.

En résumé, le magnésien du méthylbenzthiazol ne permet pas des synthèses aussi étendues que les autres organomagnésiens de Grignard et les organomagnésiens obtenus par double décomposition entre un magnésien de Grignard

⁽²⁾ M. TCHELITCHEFF, Thèse de Doctorat, Nancy, 1943.

et une molécule à hydrogène actif tel que l'indène, par exemple. Le nouvel organomagnésien présente une très grande inertie ou existe en grande partie sous une forme qui reste à élucider. Il se caractérise en outre par des propriétés réductrices marquées.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Nymphose (partielle) localisée, chez des Vers à soie divisés en trois parties par deux ligatures. Note de M. Jean-Jacques Bounhiol, présentée par M. Maurice Caullery.

Les expériences de ligature de chenilles pratiquées jusqu'ici, à notre connaissance, consistent à serrer leur corps en un point, à l'aide d'une boucle de fil noué ensuite pour maintenir l'étranglement (1).

Nous avons précisé (²) les conditions permettant d'obtenir par cette technique, les animaux curieux, connus depuis longtemps, et appelés deminymphes (nymphe en avant de la ligature, larve persistante en arrière). Mais nous n'avions pu appuyer l'explication encore admise actuellement : les deminymphes se formeraient du fait de la lente diffusion d'avant en arrière d'un facteur humoral nymphogène; la ligature, suivant sa précocité et sa position, devançant, ou non, le front de progression du facteur nymphogène. Nous avions, au contraire, noté (p. 58) la vitesse de translation très irrégulière du facteur nymphogène antérieur et (p. 62) que « l'extrémité postérieure (segm. abd 8-10) est, isolée, plus apte à la nymphose que l'ensemble de cette extrémité et de quelques segments contigus plus antérieurs ». Nous envisagions l'exclusion simultanée des extrémités antérieure et postérieure (p. 67), question que nous avons enfin pu reprendre.

Matériel et méthode. — Des Vers à soie (race Lasalle) étaient isolés, lors de la montée (ou du commencement du filage), afin de surveiller la dernière défécation, ou vidage, dont l'heure était notée. Ils étaient ensuite liés, d'une part au milieu du mésothorax (Th₂), d'autre part au milieu du 7° segment abdominal (Abd 7). Des ligatures en d'autres endroits ont été réalisées, mais leurs résultats ne peuvent être exposés ici.

Une première série d'expériences comportait des chenilles liées comme ci-dessus indiqué, à des époques variant de quelques instants à 24 heures après le vidage. Les autres séries permirent de serrer de plus près les conditions optimales pour obtenir les faits les plus remarquables.

Résultats. — Si, à la température de 22°, les ligatures sont posées de o à 6 heures après le vidage, il n'y a pas de nymphose dans aucun des fragments (14 cas).

Si les ligatures sont posées de 6 à 18 heures après le vidage, on obtient tous les cas possibles:

⁽¹⁾ La ligature unique est parfois remplacée par deux ligatures contiguës, ce qui permet l'isolement des deux parties du corps par section entre les deux ligatures : résultat identique.

⁽²⁾ Bull. Biol. Fr. Belg., Supplément XXIV, 1938.

| The state of the s | Partie | | |
|--|----------|--------------|-----|
| antérieure. | centrale | postérieure. | |
| 1 Nymphe | Larve | Larve | NOO |
| 2 Nymphe | Nymphe | Larve | NNO |
| 3 Larve | Nymphe | Larve | ONO |
| 4 Larve | Nymphe | Nymphe | ONN |
| 5 Nymphe | Larve | Nymphe | NON |
| 6 Larve | Larve | Nymphe | OON |

et, bien entendu des cas, moins intéressants, de nymphose nulle partout O O O et de nymphose positive partout N N; ce dernier devenant prédominant quand les ligatures sont tardivement posées (plus de 24 heures après le vidage).

Discussion. — Le seul fait que l'arrière peut se nymphoser sans que l'avant ou le centre le fassent, infirme sérieusement l'explication simpliste de la formation des demi-nymphes rappelée au début de cette Note. Les faits observés prennent encore plus de valeur si l'on considère la fréquence relative des différentes formes monstrueuses obtenues : les cas de beaucoup les plus fréquents sont les n° 6, OON (partie post. seule nymphosée) et n° 5, NON (les deux extrémités nymphosées séparées par la partie centrale vivant longtemps sous l'état larvaire). Dans certaines séries homogènes, les 2/3 des sujets bi-ligaturés fournissent ces résultats remarquables.

Les cas de nymphose de la seule partie antérieure, n° 1, NOO, ou des parties antérieure et centrale, n° 2, NNO, sont les plus rares : 2 cas sur 50. Or, après ligature unique en Th_2 , à la même époque, les cas de nymphose de la région antérieure sont la majorité.

Sont également peu fréquents les cas n° 4(ONN): 3 cas sur 50 et n° 3(ONO): 2 cas sur 50.

D'une façon générale la nymphose de la partie centrale est rarement totale : elle s'arrête parfois à la formation de taches brunes péri-stigmatiques et de taches brunes médiodorsales, fait que nous avons signalé déjà en 1938, chez Galleria mellonella, après ligature unique. Lorsque l'évolution se poursuit, le brunissement et la formation des tergites abdominaux s'étendent de proche en proche de l'arrière vers l'avant.

Tous ces faits montrent que, si un facteur humoral dirige la nymphose, il existe souvent, en arrière, contrairement à l'opinion jusqu'ici adoptée, à un moment où il n'existe pas en avant. Si l'on admet que ce facteur est sécrété dans la région antérieure, il faut envisager qu'il reste neutralisé dans certaines régions plus longtemps que dans d'autres. On peut aussi envisager, sans faire intervenir de neutralisation, une sensibilité nuancée des tissus et des territoires à l'égard de ce facteur : les tergites du segment Abd 6, par exemple, auraient un seuil de réaction bas, tandis que ceux du segment Abd 1 exigeraient un taux plus élevé, ou une action plus prolongée, de l'hormone nymphogène.

Ainsi certains mécanismes de la métamorphose seraient analogues chez les Insectes et chez les Amphibiens.

La séance est levée à 15^h 30^m.